

DOCKET NO.: 271534US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Toyoaki KURIHARA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/13943

INTERNATIONAL FILING DATE: October 30, 2003

FOR: THERMOPLASTIC POLYMER POWDER

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

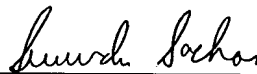
**COUNTRY**  
Japan

**APPLICATION NO**  
2002-321927

**DAY/MONTH/YEAR**  
06 November 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/13943. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number  
**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

10/533808  
PCT/JP03/13943

30.10.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

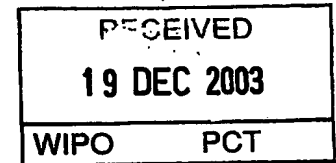
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年11月 6日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-321927  
[ST. 10/C]: [JP2002-321927]

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社クラレ

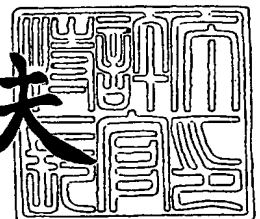


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3101154

【書類名】 特許願

【整理番号】 PA0812

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市御幸が丘4 1 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 栗原 豊明

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市御幸が丘4 1 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 浜田 健一

【特許出願人】

【識別番号】 000001085

【氏名又は名称】 株式会社クラレ

【代理人】

【識別番号】 100093377

【弁理士】

【氏名又は名称】 辻 良子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025287

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9108233

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書  
【発明の名称】 熱可塑性重合体粒子  
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) アクリル酸エステル由来の構造単位を主体とする重合体からなる重合体ブロック (A) の少なくとも1個; および、

メタクリル酸エステル由来の構造単位を主体とする重合体からなる重合体ブロック (B)、およびアクリル酸エステル由来の構造単位を主体とする重合体であって重合体ブロック (A) とは異なる構造を有する重合体からなる重合体ブロック (C) から選ばれる重合体ブロックの少なくとも1個;

が結合したアクリル系ブロック共重合体 (I) から主としてなり;

(ii) 温度250℃、振動周波数5ラジアン/秒の条件下に測定した複素動的粘度  $\eta^*(5)$  が  $5.0 \times 10^3$  (Pa・s) 以下であり; 且つ、

(iii) 下記の数式 (1);

【数1】

$$n = \log \eta^*(5) - \log \eta^*(50) \quad (1)$$

[式中、nはニュートン粘性指数、 $\eta^*(5)$ は温度250℃、振動周波数5ラジアン/秒の条件下に測定した複素動的粘度 (単位Pa・s)、 $\eta^*(50)$ は温度250℃、振動周波数50ラジアン/秒の条件下に測定した複素動的粘度 (単位Pa・s) を示す。]

で表されるニュートン粘性指数nが0.50以下である;

ことを特徴とする熱可塑性重合体粒子。

【請求項2】 平均粒径が1mm以下である請求項1に記載の熱可塑性重合体粒子。

【請求項3】 水中カット法または衝撃粉碎法により得られたものである請求項1または2に記載の熱可塑性重合体粒子。

【請求項4】 アクリル系ブロック共重合体 (I) の重量平均分子量が5,000~200,000である請求項1~3のいずれか1項に記載の熱可塑性重合体粒子。

【請求項5】 アクリル系ブロック共重合体 (I) を構成する重合体ブロッ

ク (A) の重量平均分子量が 1,000~150,000 であり、重合体ブロック (B) および重合体ブロック (C) の重量平均分子量が 2,000~50,000 である請求項 1~4 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性重合体粒子。

【請求項 6】 アクリル系ブロック共重合体 (I) が、重合体ブロック (B) - 重合体ブロック (A) - 重合体ブロック (B) からなるトリブロック共重合体である請求項 1~5 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性重合体粒子。

【請求項 7】 スラッシュ成形用または回転成形用である請求項 1~6 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性重合体粒子。

【請求項 8】 請求項 1~7 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性重合体粒子を用いてスラッシュ成形または回転成形を行って成形体を製造する方法。

【請求項 9】 請求項 1~7 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性重合体粒子を用いて製造した成形体。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、熱可塑性重合体粒子、それを用いてなる成形体および成形体の製造方法に関する。より詳細には、本発明は、粉粒体を用いて行われる成形技術や塗装技術、例えば、スラッシュ成形、回転成形、粉末溶射、押出成形、カレンダー成形、圧縮成形、粉体塗装などに好適に用いることのできる熱可塑性重合体粒子、それを用いてなる成形体および該成形体の製造方法に関する。本発明の熱可塑性重合体粒子を用いて前記した成形や塗装を行うことによって、ハロゲンなどによる環境汚染の心配が少なく、安全性に優れ、しかも耐候性、柔軟性、力学的強度、低温特性、極性樹脂との接着性、ゴム弾性などの特性に優れる成形体、皮膜、塗膜、それらの皮膜や塗膜を有する複合製品などを円滑に製造することができる。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

軟質のポリ塩化ビニル樹脂組成物を用いて製造した表皮材は、安価で、柔軟性、耐傷つき性に優れていることから、インストルメントパネル、ドアトリム、コ

ンソールボックス、座席シートなどの自動車内装材、ソファや椅子といった家具などの広い分野で従来から利用されてきた。表皮材の製造に当たっては、粉末状のポリ塩化ビニル樹脂組成物を複雑な形状を有する金型表面に付着させて加熱成形するスラッシュ成形が従来汎用されてきた。また、軟質のポリ塩化ビニル樹脂粉末は、安価で、柔軟性に優れ、複雑な形状に賦形できることから、回転成形による玩具などの製造においても広く用いられてきた。

しかしながら、ポリ塩化ビニル樹脂は、焼却時にダイオキシンなどの有害物質を発生し、またそこで用いられている可塑剤が環境ホルモンや発癌物質などとして作用する疑いがあり、環境汚染や安全性の点で問題がある。また、可塑剤に由来するブリードアウトやフォギングなどの問題もある。

#### 【0003】

上記の点から、近年、ポリ塩化ビニル樹脂の代りに、ハロゲンや可塑剤を含まない熱可塑性エラストマーを使用してスラッシュ成形を行うことが検討されている。

粉粒体を用いて行う成形方法や塗装方法の中でも、スラッシュ成形や回転成形は、賦形圧力をかけずに成形を行うため、成形時に金型に付着した粉末材料が溶融して無加圧下で流動して皮膜を形成する必要がある、かかる点からスラッシュ成形や回転成形に用いられる熱可塑性エラストマー粉末は、低剪断下において溶融粘度が低いことが条件になっている。

#### 【0004】

低剪断下で溶融粘度が低く、賦形圧力のかからない条件下でも流動性を有して、スラッシュ成形などが可能な熱可塑性エラストマー粉末としては、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴムとポリオレフィン系樹脂とのエラストマー組成物からなる粉末スラッシュ成形用の熱可塑性エラストマーパウダーが知られている（特許文献1参照）。しかしながら、特許文献1に記載されている粉末スラッシュ成形用の熱可塑性エラストマーパウダーは、非極性樹脂であるために、ポリウレタン樹脂やABS樹脂などの極性樹脂との接着性が低く、極性樹脂との複合体などを製造することが困難である。また、この熱可塑性エラストマーパウダーから得られる成形体は柔軟性の点で十分に満足のゆくものではない。

## 【0005】

一方、極性樹脂への接着性を示すスラッシュ成形用材料として、熱可塑性ポリウレタンエラストマー、可塑剤、ブロックポリイソシアネートおよび顔料からなるスラッシュ成形用材料が提案されている（特許文献2参照）。しかしながら、このスラッシュ成形用材料は、低温特性、熔融流動性、柔軟性などを保持するために用いられている可塑剤が、軟質のポリ塩化ビニル樹脂組成物粉末の場合と同様に、ブリードアウト、フォギングなどの問題がある。また、このスラッシュ成形用材料はポリウレタンエラストマーをベースとしているため、耐候性が低い。

## 【0006】

## 【特許文献1】

特開平5-5050号公報

## 【特許文献2】

特開平11-49948号公報

## 【特許文献3】

特公平7-25859号公報

## 【特許文献4】

特開平11-335432号公報

## 【特許文献5】

特開平6-93060号公報

## 【非特許文献1】

“Macromolecular Chemical Physics”，2000年，第201巻，p1108-1114

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、熔融流動性が良好で、粉末スラッシュ成形や粉末回転成形などのような粉粒体を用いる成形技術や、粉体塗装技術などにおいて好適に使用することができ、ハロゲンおよび可塑剤を含まず、環境汚染を生じず、環境ホルモンや発癌性などの心配がなく安全性に優れ、しかも耐候性、柔軟性、ゴム弾性、低温特性、極性樹脂との接着性、風合、外観などに優れる高品質の成形体、皮膜

、塗膜などを形成することのできる熱可塑性重合体粒子を提供することである。

更に、本発明の目的は、前記の熱可塑性重合体粒子よりなる成形体およびその製造方法を提供することである。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねてきた。その結果、特定のブロック構造を有するアクリル系ブロック共重合体から主としてなり且つ特定の動的粘度特性を有する熱可塑性重合体粒子が、熔融流動性が良好で、粉末スラッシュ成形や粉末回転成形などのような粉粒体を用いる種々の成形技術や、粉体塗装技術に好適に使用できることを見出した。そして、その熱可塑性重合体粒子を用いて得られる成形体、皮膜、塗膜などが、ハロゲンおよび可塑剤を含まないために環境汚染の心配がなく、安全性にも優れていること、さらに耐候性、柔軟性、ゴム弾性、低温特性、極性樹脂との接着性、風合、外観などにも優れていることを見出した。

スラッシュ成形や回転成形などのような粉粒体を用いる成形技術や粉体塗装に好適に用いることができ、それらの成形技術や塗装技術によって柔軟性、ゴム弾性、耐候性、低温特性、風合などに優れる成形体や皮膜、塗膜などを与えるアクリル系重合体粒子や粉末は、従来知られておらず、本発明者らが初めて見出したものである。

#### 【0009】

すなわち、本発明は、

(1) (i) アクリル酸エステル由来の構造単位を主体とする重合体（以下「アクリル酸エステル系重合体」という）からなる重合体ブロック（A）の少なくとも1個；および、

メタクリル酸エステル由来の構造単位を主体とする重合体（以下「メタクリル酸エステル系重合体」という）からなる重合体ブロック（B）、およびアクリル酸エステル由来の構造単位を主体とする重合体（すなわちアクリル酸エステル系重合体）であって重合体ブロック（A）とは異なる構造を有する重合体からなる重合体ブロック（C）から選ばれる重合体ブロックの少なくとも1個；



が結合したアクリル系ブロック共重合体 (I) から主としてなり；

(ii) 温度250℃、振動周波数5ラジアン／秒の条件下に測定した複素動的粘度 $\eta^*(5)$ が $5.0 \times 10^3$  (Pa・s) 以下であり；且つ、

(iii) 下記の数式 (1) ；

【0010】

【数2】

$$n = \log \eta^*(5) - \log \eta^*(50) \quad (1)$$

[式中、nはニュートン粘性指数、 $\eta^*(5)$ は温度250℃、振動周波数5ラジアン／秒の条件下に測定した複素動的粘度 (単位Pa・s)、 $\eta^*(50)$ は温度250℃、振動周波数50ラジアン／秒の条件下に測定した複素動的粘度 (単位Pa・s) を示す。]

で表されるニュートン粘性指数nが0.50以下である；

ことを特徴とする熱可塑性重合体粒子である。

【0011】

そして、本発明は、

(2) 平均粒径が1mm以下である前記 (1) の熱可塑性重合体粒子；

(3) 水中カット法または衝撃粉碎法により得られたものである前記 (1) または (2) の熱可塑性重合体粒子；

(4) アクリル系ブロック共重合体 (I) の重量平均分子量が5,000～200,000である前記 (1) ～ (3) のいずれかの熱可塑性重合体粒子；

(5) アクリル系ブロック共重合体 (I) を構成する重合体ブロック (A) の重量平均分子量が1,000～150,000であり、重合体ブロック (B) および重合体ブロック (C) の重量平均分子量が2,000～50,000である前記 (1) ～ (4) のいずれかの熱可塑性重合体粒子；

(6) アクリル系ブロック共重合体 (I) が、重合体ブロック (B) -重合体ブロック (A) -重合体ブロック (B) からなるトリブロック共重合体である前記 (1) ～ (5) のいずれかの熱可塑性重合体粒子；および、

(7) スラッシュ成形用または回転成形用である前記 (1) ～ (6) のいずれかの熱可塑性重合体粒子；

である。

#### 【0012】

さらに、本発明は、

(8) 前記(1)～(7)のいずれかの熱可塑性重合体粒子を用いてスラッシュ成形または回転成形を行って成形体を製造する方法；および、

(9) 前記(1)～(7)のいずれかの熱可塑性重合体粒子を用いて製造した成形体；

である。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の熱可塑性重合体粒子は、アクリル系ブロック共重合体(I)から主としてなり[上記(i)の要件]、且つ上記の(ii)および(iii)に規定する動的粘度特性を満足する熱可塑性の粉末または粒子(粉粒体)である。本発明の熱可塑性重合体粒子は、前記(i)～(iii)の要件を満足する限りは、アクリル系ブロック共重合体(I)の単独からなる粒子(粉粒体)であってもよいし、またはアクリル系ブロック共重合体(I)に他の成分(例えば他の重合体や添加剤など)を配合したアクリル系ブロック共重合体(I)組成物からなる粒子(粉粒体)であってもいずれでもよい。

#### 【0014】

本発明の熱可塑性重合体粒子を構成するアクリル系ブロック共重合体(I)は、アクリル酸エステル系重合体からなる重合体ブロック(A)の1個または2個以上と、メタクリル酸エステル系重合体からなる重合体ブロック(B)および重合体ブロック(A)とは異なる構造を有するアクリル酸エステル系重合体からなる重合体ブロック(C)から選ばれる重合体ブロックの1個または2個以上が結合したブロック共重合体である。

#### 【0015】

アクリル系ブロック共重合体(I)を構成する重合体ブロック(A)では、アクリル酸エステル由来の構造単位の割合が、重合体ブロック(A)を構成する全

構造単位に対して、60モル%以上であることが柔軟性の点から好ましく、80～100モル%であることがより好ましい。

重合体ブロック(A)を構成するアクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸sec-ブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ペンタデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェノキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸アリルなどを挙げることができる。重合体ブロック(A)は、これらのアクリル酸エステルの1種または2種以上から形成されていることができる。

#### 【0016】

そのうちでも、本発明の熱可塑性重合体粒子を用いて得られる成形体、皮膜、塗膜などの柔軟性がより良好になる点から、重合体ブロック(A)は、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ペンタデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-メトキシエチルの1種または2種以上から形成されていることが好ましく、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルの1種または2種以上から形成されていることがより好ましく、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルの1種または2種以上から形成されていることが更に好ましい。

#### 【0017】

また、メタクリル酸エステル系重合体よりなる重合体ブロック(B)では、メタクリル酸エステルに由来する構造単位の割合が60モル%以上であることが、耐熱性の点から好ましく、80～100モル%であることがより好ましい。

重合体ブロック(B)を構成するメタクリル酸エステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル

ル酸イソプロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 *sec*-ブチル、メタクリル酸 *tert*-ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸 *n*-ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸ペンタデシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2-メトキシエチルなどを挙げることができる。重合体ブロック (B) は、前記したメタクリル酸エステル of 1 種または 2 種以上から形成されていることができる。そのうちでも、本発明の熱可塑性重合体粒子を用いて得られる成形体、皮膜、塗膜などの耐熱性がより良好になる点から、重合体ブロック (B) は、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸 *tert*-ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニルの 1 種または 2 種以上から形成されていることが好ましく、特にメタクリル酸メチルから形成されていることがより好ましい。

#### 【0018】

また、重合体ブロック (A) を構成するアクリル酸エステル系重合体とは構造の異なるアクリル酸エステル系重合体からなる重合体ブロック (C) では、アクリル酸エステルに由来する構造単位の割合が 60 モル%以上であることが、耐熱性の点から好ましく、80~100 モル%であることがより好ましい。

重合体ブロック (C) を構成するアクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 *sec*-ブチル、アクリル酸 *tert*-ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸 *n*-ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ペンタデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェノキシエチル、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、アクリル酸 2-メトキシエチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸アリルなどを挙げることができ、重合体ブロック (C)

はこれらのアクリル酸エステルのも1種または2種以上から形成されていることができる。但し、重合体ブロック(C)は、重合体ブロック(A)と構造が異なっていることが必要である。

#### 【0019】

アクリル系ブロック共重合体(I)を構成する重合体ブロック(A)、重合体ブロック(B)および／または重合体ブロック(C)は、各重合体ブロックの特性を損なわない範囲において、必要に応じて他のモノマーに由来する構造単位を少量有していてもよい。重合体ブロック(A)、重合体ブロック(B)および／または重合体ブロック(C)が有し得る他のモノマー単位の種類は特に制限されないが、例えば、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸；エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-オクテンなどのオレフィン；1,3-ブタジエン、イソプレン、ミルセンなどの共役ジエン化合物；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；酢酸ビニル、ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルケトン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミドのなどに由来する構造単位を挙げることができ、これらのモノマー単位の1種または2種以上を含有することができる。

#### 【0020】

アクリル系ブロック共重合体(I)における重合体ブロック(A)と、重合体ブロック(B)および／または重合体ブロック(C)との結合数および結合形態は、上記の(ii)および(iii)に規定した動的粘度特性を満足する熱可塑性重合体粒子を与えるものであればいずれでもよいが、本発明の熱可塑性重合体粒子を用いて形成した成形体、皮膜、塗膜などが柔軟性により優れたものとなる点から、アクリル系ブロック共重合体(I)は、特に下記の一般式(1)で表されるジブロック共重合体或いは下記の一般式(2)または(3)で表されるトリブロック共重合体であることが好ましく、下記の一般式(3)で表されるトリブロック共重合体であることがより好ましい。

#### 【0021】

## 【化1】



〔式中、Aはアクリル酸エステル系重合体からなる重合体ブロック（A）、Bはメタクリル酸エステル系重合体からなる重合体ブロック（B）、Cは重合体ブロック（A）とは構造の異なるアクリル酸エステル系重合体からなる重合体ブロック（C）を示す。〕

上記の一般式（1）で表されるジブロック共重合体、一般式（2）で表されるトリブロック共重合体および一般式（3）で表されるトリブロック共重合体において、Aはガラス転移温度が20℃未満の重合体ブロック（A）、Bはガラス転移温度が20℃以上の重合体ブロック（B）、Cはガラス転移温度が20℃以上の重合体ブロック（C）であることが好ましい。

## 【0022】

アクリル系ブロック共重合体（I）の好ましい具体例としては、〔ポリアクリル酸n-ブチル〕－〔ポリメタクリル酸メチル〕、〔ポリアクリル酸2-エチルヘキシル〕－〔ポリメタクリル酸メチル〕などのジブロック共重合体；〔ポリアクリル酸メチル〕－〔ポリアクリル酸n-ブチル〕－〔ポリメタクリル酸メチル〕、〔ポリアクリル酸メチル〕－〔ポリアクリル酸2-エチルヘキシル〕－〔ポリメタクリル酸メチル〕、〔ポリメタクリル酸メチル〕－〔ポリアクリル酸エチル〕－〔ポリメタクリル酸メチル〕、〔ポリメタクリル酸メチル〕－〔ポリアクリル酸n-ブチル〕－〔ポリメタクリル酸メチル〕、〔ポリメタクリル酸メチル〕－〔ポリメタクリル酸2-エチルヘキシル〕－〔ポリメタクリル酸メチル〕などのトリブロック共重合体を挙げるができる。その中でも、アクリル系ブロック共重合体（I）は、〔ポリメタクリル酸メチル〕－〔ポリアクリル酸n-ブチル〕－〔ポリメタクリル酸メチル〕または〔ポリメタクリル酸メチル〕－〔ポリアクリル酸2-エチルヘキシル〕－〔ポリメタクリル酸メチル〕からなるトリブロック共重合体であるのが、本発明の熱可塑性重合体粒子から得られる成形体、皮膜、塗膜などが柔軟性により優れることから特に好ましい。

## 【0023】

アクリル系ブロック共重合体 (I) における各重合体ブロックの含有割合は特に限定されないが、本発明の熱可塑性重合体粒子の熔融流動性をより良好にし、且つ得られる成形体、皮膜、塗膜などの柔軟性を良好にする点からは、アクリル系ブロック共重合体 (I) の質量に基づいて、アクリル酸エステル系重合体からなる重合体ブロック (A) の割合が 20～95 質量%であることが好ましくは、30～80 質量%であることがより好ましい。

また、本発明の熱可塑性重合体粒子から得られる成形体、皮膜、塗膜などの耐熱性をより良好にする点からは、アクリル系ブロック共重合体 (I) の質量に基づいて、メタクリル酸エステル系重合体からなる重合体ブロック (B) の割合、若しくはアクリル酸エステル系重合体からなる重合体ブロック (C) を有する場合は重合体ブロック (B) と重合体ブロック (C) の合計割合が、5～80 質量%であることが好ましく、20～70 質量%であることがより好ましい。

## 【0024】

アクリル系ブロック共重合体 (I) を構成する各重合体ブロックの分子量は、本発明の熱可塑性重合体粒子に上記 (ii) および (iii) に規定する動的粘度特性を与えるような分子量であればいずれでもよいが、一般的には重合体ブロック (A) の重量平均分子量が 1,000～150,000、特に 5,000～80,000 であることが好ましく、また重合体ブロック (B) および重合体ブロック (C) の重量平均分子量が 2,000～50,000、特に 5,000～25,000 であることが好ましい。

## 【0025】

アクリル系ブロック共重合体 (I) が上記した [ポリメタクリル酸メチル] - [ポリアクリル酸 n-ブチル] - [ポリメタクリル酸メチル]、または [ポリメタクリル酸メチル] - [ポリアクリル酸 2-エチルヘキシル] - [ポリメタクリル酸メチル] からなるトリブロック共重合体である場合は、重合体ブロック (B) に相当するポリメタクリル酸メチルブロックの重量平均分子量が 2,000～25,000、特に 5,000～15,000 の範囲であるのが、本発明の熱可塑性重合体粒子の熔融流動性が良好になり、且つ熱可塑性重合体粒子を用いて得

られる成形体、皮膜、塗膜などの柔軟性がより良好になる点から好ましい。

#### 【0026】

アクリル系ブロック共重合体 (I) の全体の分子量は、本発明の熱可塑性重合体粒子に上記 (ii) および (iii) に規定する動的粘度特性を与えるような分子量であればいずれでもよいが、一般的には重量平均分子量が 5,000~200,000 であることが好ましく、10,000~100,000 であることがより好ましい。

#### 【0027】

本発明の熱可塑性重合体粒子を構成するアクリル系ブロック共重合体 (I) は、アクリル系ブロック共重合体を製造する公知の手法に準じて製造することができる。例えば、各ブロックを構成するモノマーをリビング重合する方法が一般に使用される。このようなリビング重合の手法としては、例えば、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩などの鉍酸塩の存在下でアニオン重合する方法 (特許文献3参照)、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤とし有機アルミニウム化合物の存在下でアニオン重合する方法 (特許文献4参照)、有機希土類金属錯体を重合開始剤として重合する方法 (特許文献5参照)、 $\alpha$ -ハロゲン化エステル化合物を開始剤として銅化合物の存在下でラジカル重合する方法 (非特許文献1参照) などが挙げられる。また、多価ラジカル重合開始剤や多価ラジカル連鎖移動剤を用いて、各ブロックを構成するモノマーを重合させ、本発明のアクリル系ブロック共重合体を含有する混合物として製造する方法なども挙げられる。

これらの方法の中で、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として用いて有機アルミニウム化合物の存在下でアニオン重合する方法が、アクリル系ブロック共重合体 (I) を高純度で得ることができ、また分子量や組成比の制御が容易であり、かつ経済的であることから好ましく採用される。

#### 【0028】

本発明の熱可塑性重合体粒子は、温度 250℃、振動周波数 5 ラジアン/秒の条件下に測定した複素動的粘度  $\eta^*(5)$  が、 $5.0 \times 10^3$  (Pa·s) 以下であることが必要であり [上記の要件 (ii)]、 $1.0 \times 10^3$  (Pa·s) 以下で



あることが好ましく、 $5.0 \times 10^2$  (Pa · s) 以下であることがより好ましい。熱可塑性重合体粒子の温度 250℃、周波数 5 ラジアン/秒での複素動的粘度  $\eta^*(5)$  が  $5.0 \times 10^3$  (Pa · s) よりも大きいと、熱可塑性重合体粒子が金型面上で熔融しなくなり、成形加工時の剪断速度が  $1 \text{ sec}^{-1}$  以下と極めて低く実質的に賦形圧力をかけないで成形が行われる粉末スラッシュ成形に適さないものとなる。

さらに、本発明の熱可塑性重合体粒子は、下記の数式 (1) ;

【0029】

【数3】

$$n = \log \eta^*(5) - \log \eta^*(50) \quad (1)$$

[式中、n はニュートン粘性指数、 $\eta^*(5)$  は温度 250℃、振動周波数 5 ラジアン/秒の条件下に測定した複素動的粘度 (単位 Pa · s)、 $\eta^*(50)$  は温度 250℃、振動周波数 50 ラジアン/秒の条件下に測定した複素動的粘度 (単位 Pa · s) を示す。]

で表されるニュートン粘性指数 n が 0.50 以下であることが必要であり [上記の要件 (iii)]、0.30 以下であることが好ましく、0.20 以下であることがより好ましい。

【0030】

熱可塑性重合体粒子のニュートン粘性指数 n が 0.50 よりも大きいと、たとえ温度 250℃、周波数 5 ラジアン/秒で測定した複素動的粘度  $\eta^*(5)$  が  $5.0 \times 10^3$  (Pa · s) 以下であっても、複素動的粘度の周波数依存性が大きくなって、粉末スラッシュ成形のように成形時のせん断速度が  $1 \text{ sec}^{-1}$  以下と非常に小さい、また成形時の賦形圧力が  $1 \text{ kg/cm}^2$  以下と小さい、スラッシュ成形などの成形法では熔融した熱可塑性重合体粒子同士の熱融着が不完全になり、機械的特性に劣る成形体しか得られなくなる。

【0031】

本発明における熱可塑性重合体粒子の温度 250℃、振動周波数 5 ラジアン/秒の条件下での複素動的粘度  $\eta^*(5)$  (単位 Pa · s)、および温度 250℃、振動周波数 50 ラジアン/秒の条件下での複素動的粘度  $\eta^*(50)$  (単位 Pa ·

s) は、いずれも、Rheometric Scientific社製のA R E S粘弾性測定システムを使用して、温度250℃、振動周波数5ラジアン/秒および50ラジアン/秒の条件下で、成形体にする前の熱可塑性重合体粒子自体についてその動的粘度を測定したときの値であり、詳細な内容については以下の実施例の項に記載するとおりである。

### 【0032】

本発明の熱可塑性重合体粒子は、その平均粒径が1mm以下であることが好ましく、800 $\mu$ m以下であることがより好ましく、50～500 $\mu$ mであることがさらに好ましい。熱可塑性重合体粒子の平均粒径が1mmを超えると、粉末スラッシュ成形、粉末回転成形、粉粒体を用いるその他の成形時や粉体塗装時などに、粉体流動性や計量性が不良になり易く、高品質の成形体、皮膜、塗膜などが得られにくくなる。特に、本発明の熱可塑性重合体粒子をスラッシュ成形に用いる場合は、熱可塑性重合体粒子の平均粒径が50～500 $\mu$ mであることが、作業環境の良好性、得られる成形体の厚さの均一性、ピンホールの発生防止、力学強度などの点から好ましい。

ここで、本明細書における熱可塑性重合体粒子の平均粒径とは、散乱式粒度分布測定装置（例えばH O R I B A製「LA-920」）で測定した平均粒径をいう。

### 【0033】

本発明の熱可塑性重合体粒子は、上記した(i)～(iii)の要件を満足する限りは、アクリル系ブロック共重合体(I)の単独からなる粒子（粉粒体）であってもよいし、またはアクリル系ブロック共重合体(I)に他の成分（例えば他の重合体、添加剤など）を配合したアクリル系ブロック共重合体(I)組成物からなる粒子（粉粒体）であってもいづれでもよい。

本発明の熱可塑性重合体粒子がアクリル系ブロック共重合体(I)と共に他の重合体を含むアクリル系ブロック共重合体(I)組成物からなる場合は、他の重合体の含有割合は、他の重合体の種類などに応じて変わり得るが、一般的には、アクリル系ブロック共重合体(I)組成物の質量に基づいて40質量%以下であることが、本発明の熱可塑性重合体粒子の効果を損なわない点から好ましく

、20質量%以下であることがより好ましい。

#### 【0034】

本発明の熱可塑性重合体粒子がアクリル系ブロック共重合体（I）と共に含有し得る他の重合体の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンー1、ポリー4ーメチルペンテンー1、ポリノルボルネンなどのオレフィン系樹脂；エチレン系アイオノマー；ポリスチレン、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ハイインパクトポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂、MBS樹脂などのスチレン系樹脂；ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂；メチルメタクリレートスチレン共重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂；ナイロン6、ナイロン66、ポリアミドエラストマーなどのポリアミド類；ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリアセタール、ポリフッ化ビニリデン、ポリウレタン、変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、シリコーンゴム変性樹脂；アクリル系ゴム；シリコーン系ゴム；SEPS、SEBS、SISなどのスチレン系熱可塑性エラストマー；IR、EPR、EPDMなどのオレフィン系ゴムなどを挙げることができ、これらの重合体の1種または2種以上を含有することができる。これらの重合体の中でも、熱可塑性重合体粒子の構成成分であるアクリル系ブロック共重合体（I）との相溶性に優れる点から、アクリル樹脂が好ましく用いられる。

#### 【0035】

また、本発明の熱可塑性重合体粒子が必要に応じて含有し得る添加剤としては、例えば、滑剤、流動性向上剤、可塑剤（軟化剤）、熱安定剤、耐候性向上剤、酸化防止剤、光安定剤、着色剤、帯電防止剤、難燃剤、粘着剤、粘着付与剤、発泡剤、着色剤、染色剤、増量剤、充填剤、補強剤などを挙げることができる。より具体的には、例えば、成形加工時の流動性を向上させるためのパラフィン系オイル、ナフテン系オイルなどの鉱物油軟化剤；耐熱性、耐候性などの向上または増量などを目的とする炭酸カルシウム、タルク、カーボンブラック、酸化チタン、シリカ、クレー、硫酸バリウム、炭酸マグネシウムなどの無機充填剤；補強の

ためのガラス繊維、カーボン繊維などの無機繊維または有機繊維などが挙げられる。これらの添加剤の中でも、耐熱性、耐候性をさらに良好なものとするために、本発明の熱可塑性重合体粒子は、熱安定剤、酸化防止剤などを含有することが実用上好ましい。

#### 【0036】

本発明の熱可塑性重合体粒子の製法としては、熱可塑性重合体粒子が他の重合体や添加剤を含まず、アクリル系ブロック共重合体（I）の単独からなる場合は、例えば、重合により得られるアクリル系ブロック共重合体（I）を直接そのまま適当な方法で粉末化（粒状化）し、必要に応じて篩などを用いて分級する方法などを挙げることができる。

また、本発明の熱可塑性重合体粒子が、アクリル系ブロック共重合体（I）と共に他の重合体および／または添加剤を含有するアクリル系ブロック共重合体（I）組成物からなる場合は、組成物を構成する各成分を一括混合または分割混合し、それにより得られる混合物を従来公知の混練機、例えば、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ブラベンダー、オープンロール、ニーダーなどの混練機を使用して混練して例えばペレット形状のアクリル系ブロック共重合体（I）組成物を調製し、それにより得られるアクリル系ブロック共重合体（I）組成物を適当な方法で粉末化（粒状化）し、必要により篩などを用いて分級する方法などを挙げることができる。

#### 【0037】

アクリル系ブロック共重合体（I）組成物を得るための前記混練に際しては、被混練成分のそれぞれをそのまま直接混練機に供給せずに、混練前にヘンシェルミキサーやタンブラーなどのような混合機を用いて予めドライブレンドしてから混練機に供給すると、均一なアクリル系ブロック共重合体（I）組成物を得ることができる。また、アクリル系ブロック共重合体（I）組成物を調製するための混練温度としては、使用するアクリル系ブロック共重合体（I）の熔融温度などに応じて適宜調節するのがよく、通常、110℃～300℃の範囲内の温度で混合するとよい。

#### 【0038】

上記において、アクリル系ブロック共重合体（I）自体またはアクリル系ブロック共重合体（I）組成物を粉末化（粒状化）する方法は特に制限されず、熱可塑性重合体組成物を粉末化（粒状化）し得る方法であればいずれでもよい。例えば、アクリル系ブロック共重合体（I）自体やアクリル系ブロック共重合体（I）組成物の塊状物、ペレットなどを、ターボミル、ピンミル、ハンマーミル、ロータースピードミルなどの衝撃式微粉碎装置を用いて常温または凍結下に微粉碎する方法；アクリル系ブロック共重合体（I）自体やアクリル系ブロック共重合体（I）組成物を加熱溶融してスプレー装置やディスクアトマイザーなどを用いて噴霧し冷却する方法；アクリル系ブロック共重合体（I）自体やアクリル系ブロック共重合体（I）組成物を押出機によりマイクロダイスを通して水中に押し出し、水中でホットカットする方法などを採用することができる。

#### 【0039】

上記方法のうちで、衝撃式微粉碎装置を用いて常温または凍結下に微粉碎する方法は、粉碎設備が安価で生産が容易な点から好ましく採用される。

また、マイクロダイスを通して水中に押し出し、水中でホットカットする方法は、特に熱可塑性重合体粒子がアクリル系ブロック共重合体（I）組成物からなる場合は、アクリル系ブロック共重合体（I）組成物を押出機を用いて調製すると同時に粉末化（粒状化）を行うことができるので便利である。また、マイクロダイスを通して水中に押し出し、水中でホットカットする方法による場合には、マイクロダイスからの吐出（押し出し）の際に加わる剪断によって押し出し物が高度に配向するため、それをカットして得られる粉末（粒子）は膠着が少なく流動性に優れたものとなるの点から好ましい。

#### 【0040】

上記した粉末化（粒状化）方法によって平均粒径が1mm以下の粉末（粒子）が直接得られる場合は、それをそのまま本発明の熱可塑性重合体粒子として回収してもよい。また、上記した粉末化（粒状化）方法によって得られる粉末（粒子）の平均粒径が1mmを超える場合や、1mm以下であっても更に平均粒径の小さいものを得たい場合は、上記した粉末化（粒状化）方法により得られる粉末（粒子）を、篩、集塵装置などを用いて分級して、平均粒径が1mm以下またはそ

れよりも小さな粉末（粒子）を回収するとよい。

#### 【0041】

本発明の熱可塑性重合体粒子は、粉末状（微粒子状）の熱可塑性重合体や熱可塑性重合体組成物を用いる成形技術や塗装技術に有効に用いることができる。例えば、スラッシュ成形、回転成形、圧縮成形、粉末溶射、押出成形、カレンダー成形などの粉末成形、粉体を使用する各種塗装技術（例えば流動浸漬法、静電塗装法、溶射法、吹付塗装など）に用いることができる。そして、そのような成形技術や塗装技術を採用することによって、シート状物、フィルム状物、中空状物、積層物などの各種成形体、皮膜、塗膜、塗装製品などを得ることができる。そのうちでも、本発明の熱可塑性重合体粒子は、スラッシュ成形および回転成形で使用するのに特に適している。

#### 【0042】

本発明の熱可塑性重合体粒子を用いてスラッシュ成形などの粉末成形を行うことにより、例えば、皮シボ状やステッチ状などの凹凸模様や複雑な形状を有する表皮状の成形体を得ることができる。本発明の熱可塑性重合体粒子を用いて得られる成形体、皮膜、塗膜などは、耐候性に優れ、しかも柔軟性、力学的強度、低温特性およびゴム弾性などにおいても優れている。さらに、粒子状熱可塑性樹脂の構成成分であるアクリル系ブロック共重合体（I）が耐候性が良好であるため、得られる成形体なども耐候性にも優れている。しかも、塩素などのハロゲンや可塑剤を含まないので、燃焼した際の環境汚染を生じず、環境ホルモンや発癌性の心配がなく安全性などの点においても優れている。

#### 【0043】

本発明の熱可塑性重合体粒子を用いて得られる成形体、皮膜、塗膜などは、必要に応じて、例えばポリウレタンなどにより表面塗装されていてもよい。

本発明の熱可塑性重合体粒子を用いてなる成形体、皮膜、塗膜を有する製品などは、その優れた柔軟性、ゴム弾性、低温特性、力学的強度、耐候性、安全性、環境汚染がない点などの諸特性を活かして、例えば、インストルメントパネル、ドアトリム、コンソールボックス、アームレスト、ヘッドレスト、座席シート、ピラー、ステアリングホイール、天井などの自動車内装材；ソファ、各種椅子

用の表皮材；スポーツ用品；レジャー用品；文房具；玩具；街路灯グローブ、庇、天蓋などの屋外使用部品；家屋の内張り材；マネキン；活魚タンク、工業タンクなどのタンク類などの幅広い用途に有効に使用することができる。

#### 【0044】

##### 【実施例】

以下に実施例などにより本発明について具体的に説明するが、本発明は以下の例により何ら限定されるものではない。

以下の例において、ブロック共重合体全体およびポリメタクリル酸メチルブロックの重量平均分子量、熱可塑性重合体粒子の平均粒径、動的粘度（複素動的粘度）、スラッシュ成形性、得られた成形体の柔軟性（硬度）および引張強さ、引張破断伸びの測定または評価は、以下の方法によって行った。

#### 【0045】

(1) ブロック共重合体全体およびポリメタクリル酸メチルブロックの重量平均分子量：

以下の実施例および比較例において、ブロック共重合体全体およびポリメタクリル酸メチルブロックの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下GPCと表す）によりポリスチレン換算分子量で求めた。

#### 【0046】

(2) 熱可塑性重合体粒子の平均粒径：

以下の実施例または比較例で得られた熱可塑性重合体粒子の平均粒径は、散乱式粒度測定装置（HORIBA製「LA-920」）を用いて測定した。

#### 【0047】

(3) 粒子状熱可塑性樹脂の動的粘弾性および複素動的粘度：

以下の実施例および比較例で得られた熱可塑性重合体粒子を用いて、Rheometric Scientific社製のARES粘弾性測定システムを使用して、温度250℃、振動周波数5ラジアン／秒および50ラジアン／秒での動的粘弾性を測定し、それにより得られた動的粘弾性の値から、複素動的粘度 $\eta^*(5)$ および $\eta^*(50)$ が算出される。なお、動的粘弾性の測定は平行平板モード（Dynamic Frequency Sweep；25mmφプレート使用）で行い、印加歪は0.5%で行った。

また、上記で算出した複素動的粘度  $\eta^*(5)$  および複素動的粘度  $\eta^*(50)$  の値を用いて上記の数式 (1) によりニュートン粘性指数  $n$  を算出した。

#### 【0048】

##### (4) スラッシュ成形性:

以下の実施例または比較例におけるスラッシュ成形により得られた厚さ 1 mm のシート状成形体の外観および表面状態を目視により観察して、下記の評価基準にしたがってスラッシュ成形性を評価した。

##### [スラッシュ成形性の評価基準]

- ◎: 表面状態が極めて滑らかなシート状成形体を得られている。
- : 表面状態が良好で、ピンホールのないシート状成形体を得られている。
- △: 表面に若干のざらつきがあり、一部ピンホールが観察される。
- ×: 表面の凹凸が激しく、かつピンホールが多数見られる。

#### 【0049】

##### (5) 成形体の柔軟性 (硬度):

以下の実施例または比較例におけるスラッシュ成形により得られた厚さ 1 mm のシート状成形体について、A 型硬度計 (高分子計器株式会社製) を用いて、デュロメータ硬さ試験を行い、ISO 48 に準じてその柔軟性 (硬度) を測定した。

#### 【0050】

##### (6) 成形体の引張り強さおよび引張破断伸び:

以下の実施例または比較例におけるスラッシュ成形により得られた厚さ 1 mm のシート状成形体から、JIS 3 号打ち抜き刃によって試験片を打ち抜き、ISO 37 に準拠して引張強さおよび引張破断伸びを測定した。

#### 【0051】

##### 《参考例 1》 [アクリル系ブロック共重合体の合成]

(1) 1 リットルの三口フラスコに三方コックを取り付け、内部を脱気し、窒素で置換した後、室温にてトルエン 278 g、1, 2-ジメトキシエタン 13.9 g、イソブチルビス (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) アルミニウム 8.18 mmol を含有するトルエン溶液 12.2 g を加え、さらに、



s e c-ブチルリチウム 1.68 mmol を加えた。これにメタクリル酸メチル 17.0 g を加え、室温で 1 時間反応させた。引き続き、重合液の内部温度を  $-30^{\circ}\text{C}$  に冷却し、アクリル酸 n-ブチル 79.0 g を 5 時間かけて滴下した。続いてメタクリル酸メチル 17.0 g を加えて反応液を室温に昇温し、10 時間攪拌下に反応させた。この反応液を大量のメタノール中に注ぎ、析出した沈殿物をアクリル系ブロック共重合体〔以下「トリブロック共重合体 (a)」という〕として分離回収した。

(2) 上記 (1) で得られたアクリル系ブロック共重合体 (a) について、GPC 測定の結果に基づいて、全体の  $M_w$  (重量平均分子量)、 $M_w/M_n$  (分子量分布)、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) ブロックとポリアクリル酸 n-ブチル (P n B A) ブロックの質量比などを求めたところ、PMMA ブロック-P n B A ブロック-PMMA ブロックからなるトリブロック共重合体であった。このトリブロック共重合体 (a) の両端の PMMA ブロックの  $M_w$  は 10,400、 $M_w/M_n$  は 1.07 であり、トリブロック共重合体 (a) 全体の  $M_w$  は 77,000、 $M_w/M_n$  は 1.10 であった。また、各重合体ブロックの割合は PMMA (15 質量%) - P n B A (70 質量%) - PMMA (15 質量%) であることが判明した。

#### 【0052】

##### 《参考例 2》 [アクリル系ブロック共重合体の合成]

供給するモノマー量を変更して、参考例 1 と同様の方法を採用して、PMMA ブロック-P n B A ブロック-PMMA ブロックからなるトリブロック共重合体〔以下「トリブロック共重合体 (b)」という〕を製造した。

このトリブロック共重合体 (b) における両端の PMMA ブロックの  $M_w$  は 10,600、 $M_w/M_n$  は 1.07 であり、トリブロック共重合体 (b) 全体の  $M_w$  は 60,800、 $M_w/M_n$  は 1.04 であった。また、このトリブロック共重合体 (b) における各重合体ブロックの割合は PMMA (20 質量%) - P n B A (60 質量%) - PMMA (20 質量%) であった。

#### 【0053】

##### 《参考例 3》 [アクリル系ブロック共重合体の合成]

供給するモノマー量を変更して、参考例1と同様の方法を採用して、PMMAブロック-PnBAブロック-PMMAブロックからなるトリブロック共重合体〔以下「トリブロック共重合体(c)」という〕を製造した。

このトリブロック共重合体(c)における両端のPMMAブロックの $M_w$ は7,100、 $M_w/M_n$ は1.13であり、トリブロック共重合体(c)全体の $M_w$ は82,000、 $M_w/M_n$ は1.13であった。また、このトリブロック共重合体(c)における各重合体ブロックの割合はPMMA(12.5質量%) - PnBA(75質量%) - PMMA(12.5質量%)であった。

#### 【0054】

#### 《参考例4》〔アクリル系ブロック共重合体の合成〕

供給するモノマー量を変更して、参考例1と同様の方法を採用して、PMMAブロック-PnBAブロック-PMMAブロックからなるトリブロック共重合体〔以下「トリブロック共重合体(d)」という〕を製造した。

このトリブロック共重合体(d)における両端のPMMAブロックの $M_w$ は11,300、 $M_w/M_n$ は1.07であり、トリブロック共重合体(d)全体の $M_w$ は116,000、 $M_w/M_n$ は1.06であった。また、このトリブロック共重合体(d)における各重合体ブロックの割合はPMMA(12.5質量%) - PnBA(75質量%) - PMMA(12.5質量%)であった。

#### 【0055】

上記の参考例1～4で得られたアクリル系ブロック共重合体の内容をまとめると、以下の表1に示すとおりである。

#### 【0056】

【表 1】

参考例	トリブロック共重合体						
	記号	構 造	PMMAブロック		トリブロック共重合体全体		割合(質量%)
			Mw	Mw/Mn	Mw	Mw/Mn	PMMA/PnBA/PMMA
1	(a)	PMMA-PnBA-PMMA <sup>1)</sup>	10,400	1.07	77,000	1.10	15 / 70 / 15
2	(b)	PMMA-PnBA-PMMA <sup>1)</sup>	10,600	1.07	60,800	1.04	20 / 60 / 20
3	(c)	PMMA-PnBA-PMMA <sup>1)</sup>	7,100	1.13	82,000	1.13	12.5 / 75 / 12.5
4	(d)	PMMA-PnBA-PMMA <sup>1)</sup>	11,300	1.07	116,000	1.06	12.5 / 75 / 12.5

1) [ポリメタクリル酸メチル]ー[ポリアクリル酸n-ブチル]ー[ポチメタクリル酸メチル]  
トリブロック共重合体

## 【0057】

《実施例 1》 [熱可塑性重合体粒子の製造およびスラッシュ成形]

(1) 参考例 1 で得られたトリブロック共重合体 (a) を、衝撃式粉碎機 (フリッチュ社製「ロータースピードミル P-14」) を用いて、温度  $-100^{\circ}\text{C}$  で粉碎した後、粉碎物を 32 メッシュ篩 (目開き  $0.495\text{ mm}$ ) を使用して篩分けし、篩を通過した粉末を熱可塑性重合体粒子として回収した。

これにより得られた熱可塑性重合体粒子の平均粒径を前記の方法で測定したところ、下記の表 2 に示すとおりであった。

また、得られた熱可塑性重合体粒子の複素動的粘度  $\eta^*(5)$  および複素動的粘度  $\eta^*(50)$  を上記した方法で算出すると共に、それらの値から上記の数式 (1) によりニュートン粘性指数  $n$  を求めたところ、下記の表 2 に示すとおりであった。

## 【0058】

(2) 上記 (1) で得られた熱可塑性重合体粒子を、表面温度  $250^{\circ}\text{C}$  のニッケル電鍍板 (縦×横×厚さ =  $150\text{ mm} \times 150\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ ) よりなる型に均一に振りかけて、静置状態で同温度に 30 秒間保持して熱可塑性重合体粒子を溶着させた後、未溶着粉末を排出させ、それを  $250^{\circ}\text{C}$  の加熱炉内に 3 分間保持して熔融させた。次いで、加熱炉から取り出して、 $40^{\circ}\text{C}$  に水冷後、脱型して、厚

さ1mmのシート状成形体（スラッシュ成形体）を製造した。このときのスラッシュ成形性を前記した方法で評価したところ、下記の表2に示すとおりであった。

(3) 上記(2)で得られたシート状成形体から所定の試験片を切り取り（打ち抜き）、柔軟性（硬度）、引張強さおよび引張破断伸びを上記した方法で測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

#### 【0059】

##### 《実施例2》[熱可塑性重合体粒子の製造およびスラッシュ成形]

(1) 参考例1で得られたトリブロック共重合体(a)を用いて、押出機を使用して孔径が500 $\mu$ mのマイクロダイスを通して水中に押し出し、アンダーウォーターペレタイジングシステムズ(Gala社製)を用いて水中でホットカット(温度80℃)して、熱可塑性重合体粒子を製造した。

これにより得られた熱可塑性重合体粒子の平均粒径を前記の方法で測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

また、得られた熱可塑性重合体粒子の複素動的粘度 $\eta^*(5)$ および複素動的粘度 $\eta^*(50)$ を上記した方法で算出すると共に、それらの値から上記の数式(1)によりニュートン粘性指数nを求めたところ、下記の表2に示すとおりであった。

(2) 上記(1)で得られた熱可塑性重合体粒子を用いて、実施例1の(2)と同様にしてスラッシュ成形を行って、厚さ1mmのシート状成形体（スラッシュ成形体）を製造した。このときのスラッシュ成形性を前記した方法で評価したところ、下記の表2に示すとおりであった。

(3) 上記(2)で得られたシート状成形体から所定の試験片を切り取り（打ち抜き）、柔軟性（硬度）、引張強さおよび切断時伸びを上記した方法で測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

#### 【0060】

##### 《実施例3》[熱可塑性重合体粒子の製造およびスラッシュ成形]

(1) 参考例2で得られたトリブロック共重合体(b)を用いた以外は実施例1の(1)と同様にして、熱可塑性重合体粒子を製造した。

これにより得られた熱可塑性重合体粒子の平均粒径を前記の方法で測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

また、得られた熱可塑性重合体粒子の複素動的粘度  $\eta^*(5)$  および複素動的粘度  $\eta^*(50)$  を上記した方法で算出すると共に、それらの値から上記の数式(1)によりニュートン粘性指数  $n$  を求めたところ、下記の表2に示すとおりであった。

(2) 上記(1)で得られた熱可塑性重合体粒子を用いて、実施例1の(2)と同様にしてスラッシュ成形を行って、厚さ1mmのシート状成形体(スラッシュ成形体)を製造した。このときのスラッシュ成形性を前記した方法で評価したところ、下記の表2に示すとおりであった。

(3) 上記(2)で得られたシート状成形体から所定の試験片を切り取り(打ち抜き)、柔軟性(硬度)、引張強さおよび切断時伸びを上記した方法で測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

#### 【0061】

《実施例4》[熱可塑性重合体粒子の製造およびスラッシュ成形]

(1) 参考例3で得られたトリブロック共重合体(c)90質量部に対して、他成分としてメタクリル樹脂 [ $M_w=37,000$ 、 $M_w/M_n=1.6$ 、メタクリル酸メチル：アクリル酸メチルの共重合割合=86：14(質量比)]10質量部の割合で混合し、混合物をラボプラスミルにより200℃で熔融混練してトリブロック共重合体(c)組成物を調製した。

(2) 上記(1)で得られたトリブロック共重合体(c)組成物を用いて、実施例1の(1)と同様にして熱可塑性重合体粒子を製造した。

これにより得られた熱可塑性重合体粒子の平均粒径を前記の方法で測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

また、得られた熱可塑性重合体粒子の複素動的粘度  $\eta^*(5)$  および複素動的粘度  $\eta^*(50)$  を上記した方法で算出すると共に、それらの値から上記の数式(1)によりニュートン粘性指数  $n$  を求めたところ、下記の表2に示すとおりであった。

#### 【0062】

(3) 上記(2)で得られた熱可塑性重合体粒子を用いて、実施例1の(2)と同様にしてスラッシュ成形を行って、厚さ1mmのシート状成形体(スラッシュ成形体)を製造した。このときのスラッシュ成形性を前記した方法で評価したところ、下記の表2に示すとおりであった。

(4) 上記(3)で得られたシート状成形体から所定の試験片を切り取り(打ち抜き)、柔軟性(硬度)、引張強さおよび切断時伸びを上記した方法で測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

#### 【0063】

##### 《実施例5》[熱可塑性重合体粒子の製造およびスラッシュ成形]

(1) 参考例1で得られたトリブロック共重合体(a)を用いて、押出機を使用して穴径が2mmのダイスを通して空気中にストランド状に押し出し、それをカットして熱可塑性重合体粒子を製造した。

これにより得られた熱可塑性重合体粒子の平均粒径を前記の方法で測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

また、得られた熱可塑性重合体粒子の複素動的粘度 $\eta^*(5)$ および複素動的粘度 $\eta^*(50)$ を上記した方法で算出すると共に、それらの値から上記の数式(1)によりニュートン粘性指数 $n$ を求めたところ、下記の表2に示すとおりであった。

(2) 上記(1)で得られた熱可塑性重合体粒子を用いて、実施例1の(2)と同様にしてスラッシュ成形を行って、厚さ1mmのシート状成形体(スラッシュ成形体)を製造した。このときのスラッシュ成形性を前記した方法で評価したところ、下記の表2に示すとおりであった。

(3) 上記(2)で得られたシート状成形体から所定の試験片を切り取り(打ち抜き)、柔軟性(硬度)、引張強さおよび切断時伸びを上記した方法で測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

#### 【0064】

##### 《比較例1》[熱可塑性重合体粒子の製造およびスラッシュ成形]

(1) 参考例4で得られたトリブロック共重合体(d)を用いた以外は実施例1の(1)と同様にして、熱可塑性重合体粒子を製造した。

これにより得られた熱可塑性重合体粒子の平均粒径を前記の方法で測定したところ、下記の表 2 に示すとおりであった。

また、得られた熱可塑性重合体粒子の複素動的粘度  $\eta^*(5)$  および複素動的粘度  $\eta^*(50)$  を上記した方法で算出すると共に、それらの値から上記の数式 (1) によりニュートン粘性指数  $n$  を求めたところ、下記の表 2 に示すとおりであった。

(2) 上記 (1) で得られた熱可塑性重合体粒子を用いて、実施例 1 の (2) と同様にしてスラッシュ成形を行ったところ、表面の凹凸が激しく、しかもピンホールが多数発生した成形体となり、正常なシート状成形体を得られなかったため、柔軟性 (硬度)、引張強さおよび切断時伸びを測定できなかった。

#### 【0065】

《比較例 2》[熱可塑性重合体粒子の製造およびスラッシュ成形]

(1) 参考例 1 で得られたトリブロック共重合体 (a) の代わりに、スチレン系ブロック共重合体 (株式会社クラレ製造「SEPTON 2002」) を用いて実施例 1 の (1) と同様にして熱可塑性重合体粒子を製造した。

これにより得られた熱可塑性重合体粒子の平均粒径を前記の方法で測定したところ、下記の表 2 に示すとおりであった。

また、得られた熱可塑性重合体粒子の複素動的粘度  $\eta^*(5)$  および複素動的粘度  $\eta^*(50)$  を上記した方法で算出すると共に、それらの値から上記の数式 (1) によりニュートン粘性指数  $n$  を求めたところ、下記の表 2 に示すとおりであった。

(2) 上記 (1) で得られた熱可塑性重合体粒子を用いて、実施例 1 の (2) と同様にしてスラッシュ成形を行ったところ、表面の凹凸が激しく、しかもピンホールが多数発生した成形体となり、正常なシート状成形体を得られなかったため、柔軟性 (硬度)、引張強さおよび切断時伸びを測定できなかった。

#### 【0066】

【表 2】

	実 施 例					比 較 例	
	1	2	3	4	5	1	2
【熱可塑性重合体粒子】 配合(質量部)							
トリブロック共重合体	(a) 100	(a) 100	(b) 100	(c) 90	(a) 100	(d) 100	
ポリアクリル酸メチル				10			
スチレン系ブロック共重合体							100
複素動的粘度							
$\eta^*(5)(Pa \cdot s)$	40.6	40.6	152	33.4	40.6	2128	3079
$\eta^*(50)(Pa \cdot s)$	40.5	40.5	148	29.4	40.5	381	508
ニュートン粘性指数 n	0.001	0.001	0.01	0.05	0.001	0.75	0.78
平均粒径( $\mu m$ )	430	550	450	390	2150	410	450
スラッシュ成形性	◎	◎	◎	○	△	×	×
【スラッシュ成形体物性】							
引張強さ(MPa)	11.0	11.3	16.4	6.8	9.5	— <sup>1)</sup>	— <sup>1)</sup>
引張破断伸び(%)	400	420	370	490	350	— <sup>1)</sup>	— <sup>1)</sup>
硬度(JIS-A)	65	65	94	35	65	— <sup>1)</sup>	— <sup>1)</sup>

1) 測定不可

【0067】

上記の表 2 にみるように、実施例 1～5 の熱可塑性重合体粒子は、上記の (i) ～ (iii) の要件を満たしていることによりスラッシュ成形に用いることができ、スラッシュ成形によって得られた成形体は機械的特性に優れている。そのうちでも、特に実施例 1～4 の熱可塑性重合体粒子は、上記の (i) ～ (iii) の要件を備えると共に平均粒径が 1 mm 以下であって粒径が小さいことにより、スラッシュ成形性に優れており、表面状態が良好で、ピンホールのない成形体を得ることができる。

【0068】

さらに、表 2 の結果から、本発明の熱可塑性重合体粒子が、上記の (i) の要件を満たすアクリル系ブロック共重合体 (I) から主としてなっていて且つ上記



の (ii) および (iii) に規定する要件を満たす熱可塑性重合体粒子である限りは、該熱可塑性重合体粒子がアクリル系ブロック共重合体 (I) 単独から形成されたものであっても (実施例 1～3 および実施例 5)、またはアクリル系ブロック共重合体 (I) と共に他の成分を含有する組成物から形成されたものであっても (実施例 4)、スラッシュ成形性に優れていることがわかる。

#### 【0069】

一方、比較例 1 および比較例 2 の熱可塑性重合体粒子は、上記の数式 (1) で表されるニュートン粘性指数  $n$  が 0.50 を超えていて上記の (iii) の要件を備えておらず、熔融流動性に劣るために、スラッシュ成形性に劣っており、スラッシュ成形により得られる成形体は表面の凹凸が激しく、しかもピンホールの多数発生している。

#### 【0070】

##### 【発明の効果】

本発明の熱可塑性重合体粒子は、成形性（特に熔融流動性）に優れており、スラッシュ成形、回転成形、圧縮成形、押出成形、カレンダー成形などの粉末樹脂を用いる成形技術に有効に用いることができ、さらに各種粉体塗装技術に良好に用いることができる。特に、スラッシュ成形に用いた場合は、皮シボ状や縫い目状の凹凸（凹凸模様）や複雑な形状を有する成形体を円滑に製造することができる。

本発明の熱可塑性重合体粒子を用いて得られる成形体、皮膜、塗膜などは、耐候性に優れ、しかも柔軟性、低温特性、ゴム弾性、風合、外観、極性樹脂との接着性などに優れている。

本発明の熱可塑性重合体粒子は環境ホルモンの疑いや発癌性が疑われている可塑剤を含有しておらず、また熱可塑性重合体粒子を構成している重合体成分などにはハロゲンが含まれていないので、焼却によるダイオキシンの発生、環境ホルモンや発癌性などの心配がなく、安全性に優れている。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スラッシュ成形等の粉粒体を用いる成形技術や粉体塗装に好適に使用でき、耐候性、柔軟性、力学的強度、低温特性、極性樹脂との接着性、ゴム弾性、安全性等に優れる成形体、皮膜等を形成する熱可塑性重合体粒子の提供。

【解決手段】 (i) アクリル酸エステル系重合体ブロック(A)の1個以上と、メタクリル酸エステル系重合体ブロック(B)及び前記ブロック(A)と構造の異なるアクリル酸エステル系重合体ブロック(C)から選ばれる重合体ブロックの1個以上とが結合したアクリル系ブロック共重合体から主としてなり；(ii) 250℃、振動周波数5ラジアン/秒の条件下に測定した複素動的粘度 $\eta^*(5)$ が $5.0 \times 10^3$  (Pa・s) 以下で；且つ(iii)数式； $n = \log \eta^*(5) - \log \eta^*(50)$  [式中、 $\eta^*(5)$ 及び $\eta^*(50)$ は、250℃で、それぞれ振動周波数5ラジアン/秒及び50ラジアン/秒の条件下に測定した複素動的粘度(単位Pa・s)を示す] で表されるニュートン粘性指数nが0.50以下の熱可塑性重合体粒子。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-321927
受付番号	50201671820
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成14年11月 7日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成14年11月 6日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 2 1 9 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 8 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地

氏 名

株式会社クラレ